

При использовании ультразвука размер частиц уменьшается в среднем в 2 – 3 раза в зависимости от исходной концентрации сульфата железа. Использование более концентрированных исходных раствором приводит к образованию более мелкодисперсных частиц. Изменением схемы организации потоков в реакторе возможно регулировать дисперсность получаемого модифицированного кобальтом гидрооксида железа.

Список литературы: 1. Мельников Б.И., Астрелін І.М., Фролова Л.А., Смотряев Р.В., Колодяжний О.Т. Дослідження реакції утворення гідроксиду заліза (II) у водяних розчинах його сульфату // Наукові вісті Національного технічного університету України “КПІ”. – 2003. – № 4. – С. 122 – 126. 2. Колодяжний А.Т., Фролова Л.А., Прокопенко Е.М., Макаренко Н.П. Изучение влияния основных параметров синтеза модифицированного гетита на его дисперсность // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 4. – С. 57 .

Поступила в редколлегию 13.04.08

УДК 620.193:678.026.3

Т.С. ТИХОМИРОВА, О.М. РАССОХА, канд. техн. наук, НТУ “ХПІ”

ВПЛИВ ОБРОБКИ ПОВЕРХНІ ПОЛІЕТИЛЕНУ КОРОННИМ РОЗРЯДОМ НА ЙОГО ВЛАСТИВОСТІ

В статье изучено влияние обработки поверхности полиэтилена высокой и низкой плотности коронным разрядом на технологические, реологические и эксплуатационные свойства данного материала, который используется в составе трехслойных полимерных защитных покрытий. Доказано, что коронный разряд не оказывает существенного влияния на реологические свойства полиэтилена

In the report, the influence of the treatment by the crown discharge of surface on the properties of polyethylene of high and low density on technological, flow and operating properties of this material which is used as component in the three-layer polymeric covering are studied. It is proved, that a crown discharge doesn't substantial influenced on flow properties of polyethylene.

До складу тришарових полімерних антикорозійних покриттів, які використовуються переважно для захисту зовнішньої поверхні магістральних газопроводів, входить верхній захисний шар поліетилену високої густини. Запорукою надійної тривалої експлуатації багат шарових полімерних систем є висока адгезійна взаємодія між різними за хімічної природою шарами – між шаром епоксидного праймеру та адгезиву на основі кополімеру етилену з ві-

нілацетатом (СЕВА, севілен) та між шаром адгезиву та шаром поліетилену [1]. Згідно з термодинамічною концепцією адгезії максимальна робота адгезії на границі контакту різних матеріалів досягається при приблизно рівних значеннях поверхневого натягу (поверхневої енергії) матеріалів [2 – 4].

З метою зміни значення поверхневої енергії полімерних матеріалів використовують як введення модифікаторів до складу композиційних матеріалів, так й механічну, фізичну чи хімічну обробку поверхні матеріалу. До складу композиції матеріалів першого та другого шарів (епоксидного праймеру та адгезиву на основі севілену) вводять різні модифікатори, які крім зміни певних фізико-хімічних властивостей призводять до зміни значення поверхневого натягу. Для поліетилену використовують переважно механічну, фізичну чи хімічну обробку поверхні матеріалу. Серед всіх методів для поліетилену значне розповсюдження отримує обробка поверхні плазмою коронного розряду (коронація поліетилену) [5].

Метою даної роботи є дослідження впливу плазми коронного розряду на реологічні, технологічні та експлуатаційні властивості поліетилену високої густини.

Об'єктами дослідження були: адгезив на основі СЕВА марки 12306-020 (ТУ 6-05-1636-97) з вмістом вінілацетату 20 мас. % та модифікатору на основі кополімеру бутілметакрилату та метакрилової кислоти БМК-5 (марки Б, ТУ 6-02-115-91) та поліетилен високої густини (ПЕВГ) марки F-Y346 (ГОСТ 16338-85). Композиційний матеріал адгезиву отримували з суміші севілену та модифікатора в екструдері з наступною грануляцією, а плівку з ПЕВГ методом плоскощільної екструзії.

Поверхню ПЕВГ обробляли плазмою коронного розряду при частоті 50 Гц, напрузі між електродами 20 кВ у зазорі 2 мм. Поверхневий натяг визначали за допомогою методу крайових кутів змочування (крайовий кут змочування Θ , °), тестові рідини – вода та ПЕО-400. За допомогою рівняння Оуенса-Вендта визначали полярну (g^P) та дисперсійну (g^d) складові поверхневого натягу (g) полімерного матеріалу. Роботу адгезії (W_a , мН/м) визначали за допомогою рівняння Юнга – Дюпре – Лапласа, а роботу когезії рідин (W_k , мН/м), енергію змочування рідиною поверхні твердого тіла (W_e , мН/м), коефіцієнт розтікання по Гаркинсу (W_p , мН/м) оцінювали згідно рівнянням, наведеним у [6]. Робота когезії рідин (W_k , мН/м) для води складає 145,60 мН/м, а для ПЕО-400 – 87,00 мН/м відповідно. Показник плинності

розплаву (ППР) визначали згідно ГОСТ 11645-73 на капілярному віскозиметрі при різних навантаженнях ($P_1 = 21,18$ та $P_2 = 49,02$ Н) та різних температурах ($T_1 = 443$ та $T_2 = 463$ К). Коефіцієнт дифузії та пористість – згідно методик, наведених у [7].

У таблиці 1 наведені значення енергетичних характеристик змочування для поліетилену.

Таблиця 1

Енергетичні параметри змочування поверхні ПЕВГ

Зразок	Θ , °	γ , мН/м	γ^d , мН/м	γ^p , мН/м	$\cos \Theta$	W_a , мН/м	W_e , мН/м	W_p , мН/м
ПЕВГ не коронований	<u>89,50*</u>	30,10	28,00	2,10	<u>0,008</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>-145,60</u>
	56,43				0,553	67,56	24,06	-19,44
ПЕВГ коро- нований	<u>60,06</u>	45,56	28,10	17,46	<u>0,499</u>	<u>109,13</u>	<u>36,33</u>	<u>-36,47</u>
	1,00				0,999	89,00	45,50	2,00

Примітка: чисельник для тестової рідини вода, знаменник – для ПЕО-400

Аналіз даних таблиці 1 свідчить, що коронація ПЕВГ в наведених умовах призводить до збільшення поверхневого натягу на 15 мН/м. При цьому дисперсійна складова поверхневого натягу залишається майже не змінною, тоді як зростає полярна складова за рахунок утворення полярних кисневмісних груп на поверхні поліетилену. До того ж, для тестової рідини – вода абсолютне значення коефіцієнта розтікання по Гаркинсу зменшується на 109,1 мН/м при обробці коронним розрядом порівняно з не обробленою поверхнею. Також спостерігається збільшення енергії змочування рідиною поверхні твердого тіла для обробленого плазмою коронного розряду ПЕВГ та рідини ПЕО-400 майже у два рази.

Термодинамічна робота адгезії між двома твердими полімерними матеріалами у агресивному середовищі W_{adg} може бути знайдена згідно рівняння

$$W_{adg} = g_{s_1} + g_{s_2} + g_{s_1 s_2} \approx 2[(g_{s_1}^d \cdot g_{s_2}^d)^{1/2} + (g_{s_1}^p \cdot g_{s_2}^p)^{1/2}]$$

де γ – поверхнева вільна енергія двох тіл S_1 , S_2 та границя розділу фаз цих тіл.

Якщо значення $W_{adg} > 0$, то у такій системі відсутнє розшарування у експлуатаційному середовищі. Чим більше абсолютне значення термодинамічної роботи адгезії, тим міцніший адгезійний контакт.

У тришаровій захисній полімерній темі шар поліетилену контактує безпосередньо з шаром адгезиву. Поверхневі характеристики обраного адгезиву, якій містить 30 мас. % модифікатора БМК-5 такі: $g = 33,45$ мН/м, $g^P = 16,45$ мН/м, $g^d = 17,00$ мН/м. Термодинамічна робота адгезії для не коронованого ПЕВГ / адгезив у розчині ПАР становить мінус 0,5 мН/м, у воді – 4,564 мН/м; тоді як для коронованого ПЕВГ / адгезив у воді – 17,595 мН/м, у розчині ПАР – 3,348 мН/м. Тобто, для експлуатаційного середовища „вода” коронація поверхні поліетилену забезпечує зростання $W_{адг}$ майже у 4 рази, а отже таке з'єднання буде тривалий час знаходитися без розшарування.

Для визначення впливу коронації ПЕВГ на технологічні властивості матеріалу, було визначено основні реологічні характеристики за методикою, наведеною у [8]. У таблиці 2 наведено реологічні характеристики розплаву обробленого та вихідного ПЕВГ.

Таблиця 2

Реологічні характеристики розплаву обробленого та вихідного ПЕВГ

Показник	Т, К	ПЕВГ	
		не коронований	коронований
ППР, г/10 хв	443	<u>1,15</u> 4,00	<u>1,18</u> 4,10
	463	<u>1,45</u> 5,95	<u>1,47</u> 5,95
Напруга зсуву $\sigma_{зсв}$, Н/м ²	–	<u>8689,7</u> 20111,9	
Швидкість зсуву γ , с ⁻¹	443	<u>0,526</u> 1,829	<u>0,528</u> 1,830
	463	<u>0,663</u> 2,720	<u>0,667</u> 2,720
Ефективна в'язкість η_t , кПа·с	443	<u>16,5</u> 10,9	<u>16,3</u> 10,8
	463	<u>13,1</u> 7,4	<u>13,2</u> 7,4
Енергія активації в'язкого плину U_t , кДж/моль	-	<u>19,7</u> 33,8	<u>19,6</u> 33,8

Примітка: чисельник – значення параметру для Р₁, знаменник – для Р₂

Аналіз даних таблиці 2 свідчить, що при обробці поверхні ПЕВГ коронним розрядом не відбувається зміни основних реологічних характеристик ма-

теріалу. Значення ППР розплаву залишається майже не змінним, так же як й швидкість зсуву, ефективна в'язкість та енергія активації в'язкого плину.

Також суттєво не змінюються такі експлуатаційні характеристики матеріалу як коефіцієнт дифузії води та пористість покриття. Якщо для вихідного не обробленого коронним розрядом ПЕВГ коефіцієнт дифузії становить $1,02 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, то для коронового ПЕВГ коефіцієнт дифузії становить $1,89 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, а пористість для обох зразків не змінюється та становить 1 бал.

Висновки. В результаті дослідження поверхневих властивостей коронового та необробленого поліетилену високої густини встановлено, що коронація поверхні ПЕВГ дозволяє збільшити поверхневий натяг матеріалу за рахунок збільшення полярної складової поверхневого натягу. Така модифікація поверхні призводить до збільшення адгезійної міцності контакту у тришаровій антикорозійній системі між шаром адгезиву на основі севілену та верхнім захисним шаром з ПЕВГ майже у 4 рази. Коронація поверхні поліетилену не призводить до суттєвих змін реологічних характеристик матеріалу, а отже переробка коронового ПЕВГ не потребує заміни технології та обладнання для отримання плівки. Основні найважливіші експлуатаційні характеристики - коефіцієнт дифузії та пористість – також не погіршуються. Таким чином кінцевим результатом обробки поверхні поліетилену плазмою коронного розряду є забезпечення адгезійної міцності на границі контакту адгезив / ПЕВГ у тришаровій антикорозійній полімерній системі.

Список літератури: 1. *Фролов К.Ю., Фроимсон Р.Я., Петрусенко Е.В.* Современные тенденции развития технологий антикоррозионной изоляции трубопроводов // Газ & Нефть. Энергетический бюллетень. – 2004. – №10. – С. 2 – 5. 2. *Калнинь М.М.* Адгезионное взаимодействие полиолефинов со сталью. – Рига: Зинатне, 1990. – 345 с. 3. *Арсаланов В.В., Огарев В.А.* Связь прочностных свойств адгезионных соединений с поверхностной энергией субстрата // Проблемы полимерных композиционных материалов. – Киев: Наук. Думка, 1979. – С. 76 – 80. 4. *Huntsberger I.R.* The nature of adhesion // Adhesives Age, 1970. – № 10. – Р. 43 – 46. 5. *Гуль В.Е., Акутин М.С.* Основы переработки пластмасс. – М.: Химия, 1985. – 271 с.: ил., табл. 6. *Второв Б.Б.* Особенности физико – химических процессов формирования резорциновых композитов // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2000. – № 12. – С. 113 – 115. 7. *Карякина М.И.* Лабораторный практикум по техническому анализу и контролю производств лакокрасочных материалов и покрытий. – 2 – е изд., – М.: Химия, 1989 – 52с. 8. *Крыжановский В.К.* Технические свойства полимерных материалов: [Уч.-справоч. пос.] / *Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В.* – СПб.: Профессия, 2003. – 240с.: ил., табл.

Поступила в редколлегию 12.04.08